

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei Csoportja és a
Magyar Kémikusok Egyesülete rendezvénye



XLII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Előadás összefoglalók

Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2019. október 28-30.

Szerkesztették

Ádám Anna Adél,
SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

Ziegenheim Szilveszter
SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

Lektorálta

Dr. Pálinkó István, egyetemi tanár
a Magyar Kémikusok Egyesületének főtitkára
SZTE TTIK Szerves Kémia Tanszék

ISBN 978-615-6018-01-4

KELÁTKÉPZŐK INHIBÍCIÓS HATÁSA GIPSZ KRISTÁLYOSODÁSÁRA

Ziegenheim Szilveszter^a, Sztegura Alex^a, Pálinkó István^b Sipos Pál^a

^aSzegedi Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 6720 Szeged Dóm Tér 7.

^bSzegedi Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, 6720 Szeged Dóm Tér 8.

Bevezetés:

Napjainkban számos ipari folyamat során okoz problémákat különböző szilárd anyagok kiválása túltelített oldataikból. Az olajfűrészek során például a hűtőfolyadékból vagy a közet kapillárisaiban kicsapódó sók technológiai komplikációkat okoznak [1], vagy geotermikus energiát felhasználó folyamatok során a hőcserélő felületeken kicsapódva nagy mértékben csökkentik a hőcsere hatékonyságát [2]. Fűtőrendszerek esetében ez különösen veszélyes lehet, akár kazánrobbanáshoz is vezethet [3]. A manapság népszerű membrán technológiák – például fordított ozmózis – teljesítményét is lecsökkentheti, valamint rontja az így kapott termékvíz minőségét is [4].

Az egyik leggyakrabban megjelenő ilyen csapadék a $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gipsz), melynek kristályosodására számos környezeti tényező hatással van [5]. Emiatt már a 20. század első felében elkezdtek kutatni a lehetőségeket a gipsz kristályosodásának szabályozására, illetve megakadályozására. A legtöbb esetben különböző típusú adalékok segítségével próbálták meg lassítani a kristályok kiválását és növekedését [6, 7]. Később ez a kutatási téma nagymértékben kiszélesedett, az évek során jelentős számú vegyület hatását megvizsgálták ezekben a reakciókban.

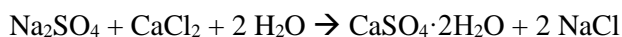
Különböző átmentifém-ionok jelenléte már igen kis mennyiségben is képes a kristályok növekedését lassítani [8]. Egyes aminosavak jelenléte szintén befolyásolhatja a reakció kinetikáját [9]. Különböző típusú felületaktív anyagok hatásait is összevetették, hogy megvizsgálják, a különböző töltésű anyagok milyen hatással vannak a nukleációra (gócképződésre) és a kristálynövekedésre [10]. Sok egyszerű karbonsav is hatékony kristálynövekedési inhibitornak bizonyult, közülük is kiemelkedik a citromsav [11, 12]. Utóbbi eredmények vezethettek a különböző karbonsav-polimerek inhibitorként való alkalmazásához, melyek igen nagy hatásfokkal képesek lassítani a gipsz kristályosodását [13]. Hozzájuk hasonló, kiváló inhibitornak bizonyult jónéhány foszfonsav is [14, 15], velük akár stabilizálni is lehet túltelített kalcium-szulfát oldatokat [16].

Ezen irodalmi előzmények miatt arra jutottunk, hogy az EDTA és analógjai – mivel több karbonsav csoporttal is rendelkeznek – kontrollált körülmények között képesek lehetnek jó hatásfokkal lassítani a gipsz kristályosodását. Ezek a molekulák megfelelően magas pH-jú közegben stabil komplexet képeznek Ca^{2+} -ionnal, azonban alacsonyabb pH-n ezek a komplexek kis stabilitásúak, vagy

nem jönnek létre, így az inhibitor képes lehet a kristályok felületével kölcsönhatásba kerülni, mely az irodalmi adatok alapján jóval hatásosabb mechanizmus a komplexképzésnél.

Kísérletek végrehajtása:

Kísérleteink során a következő reakció lefutását követtük *in situ* vezetőképességméréssel és pH-érzékeny üvegelektroddal:



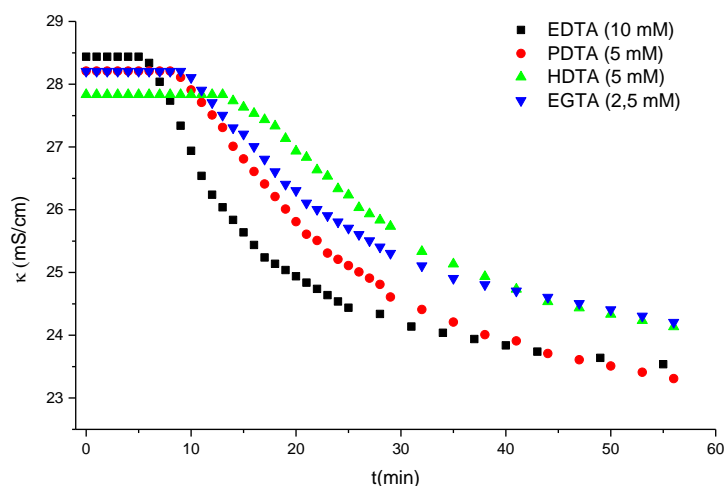
A reaktánsokat sztöchiometrikus mennyiségben alkalmaztuk 0,1 M kiindulási koncentrációban. A reakcióelegyet viszonylag nagy, 300 rpm sebességgel kevertettük, mágneses keverő segítségével. A reaktánsokból 50-50 cm³ 0,2 M koncentrációjú oldatokat készítettünk, a NaSO₄ oldatban oldottuk fel a használt inhibitor, majd a reakció elindításához összeöntöttük ezeket. Inhibitorként a következő anyagokat alkalmaztuk: 1,2-etilén-diamin-tetraecetsav – EDTA (10 mM); 1,3-propilén-diamin-tetraecetsav – 1,3-PDTA (5 mM); 1,6-diamino-hexán-tetraecetsav – 1,6-HDTA (5 mM); etilén-glikol-bis(2-aminoetiléter)-tetraecetsav – EGTA (2,5 mM). Az EDTA és 1,3-PDTA esetében megvizsgáltuk a reakció pH-jának hatását az inhibitorok működésére, szisztematikusan változtatva azt. A pH beállítását NaOH oldat segítségével végeztük.

A reakciók lejártaival leszűrtük azokat, a szilárd anyag szerkezetét porröntgen diffraktometriával (XRD), morfológiáját pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM), az esetleg kicsapódó adalékanyagok jelenlétét pedig infravörös spektroszkópiával (IR) vizsgáltuk. Hogy az adalékok oldatban maradásáról meggyőződjünk, a szűrletet UV-spektrofotometriával (UV) tanulmányoztuk.

Eredmények és értékelésük:

Reakcióink kiindulási koncentrációjának a 0,1 M-t választottuk, mert előkísérleteink során inhibitor nélküli reakciókban ezen a koncentráción a reakció sebessége ideális az inhibitorok működésének vizsgálatához. A kristályosodás kb. 1,5 perc után kezdődik meg (2. ábra), és viszonylag gyorsan be is áll a végső egyensúly, így ha megfelelően működik az inhibitor, annak hatása látványos lesz a reakciók során. Inhibitornak olyan lehetséges kelátképzőket választottunk, melyekben a két amino-csoportot összekötő lánc hossza növekszik (2, 3, 6 és 8 atom), így meg tudjuk vizsgálni ennek a hatását is az inhibitorok működésére.

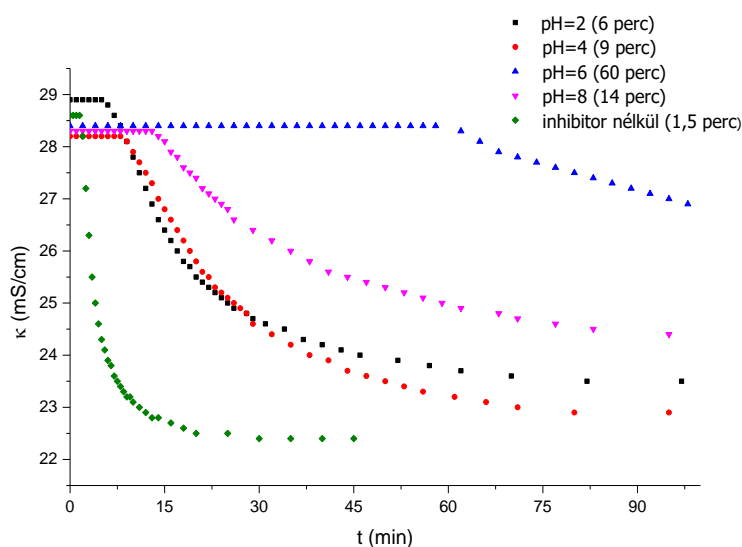
Hogy össze tudjuk hasonlítani az adalékok hatását a reakcióra, pH = 4 kémhatású oldatban hajtottuk végre a reakciókat az inhibitorok jelenlétében. Mind a négy esetben tapasztaltuk a kristályképződés- és növekedés lassulását, a mérések eredményeit az 1. ábrán mutatjuk be.



1. ábra Kelátképzők gipsz kristályosodására gyakorolt inhibíciós hatásának összehasonlítása pH = 4 oldatokban a reakciók vezetőképességének időbeli változását követve

Az adalékok koncentrációjának megváltoztatására azok oldhatósága miatt volt szükség, azonban így is leszűrhetjük, hogy az amino-csoportokat összekötő lánc hosszának megnövekedése jobb inhibíciós hatást eredményezett, hiszen minden esetben az alkalmazott koncentrációhoz viszonyítva növekedett az inhibíció határfoka.

Hogy ezen adalékok hatásmechanizmusát részletesen is tanulmányozni tudjuk, végrehajtottuk a reakciókat EDTA és 1,3-PDTA jelenlétében, szisztematikusan változtatva a reakció pH-ját. Hasonló tapasztalatokat szereztünk mindkét inhibitor esetén, azonban mivel az 1,3-PDTA esetében jóval látványosabb a változás, így itt ezt szeretnénk részletesen bemutatni. Az 1,3-PDTA jelenlétében végrehajtott kísérletek során mért vezetőképesség változásait a reakciók során a 2. ábra mutatja be.



2. ábra A vezetőképesség változása az 1,3-PDTA jelenlétében végrehajtott kísérletek során, szisztematikusan változtatva a reakciók kémhatását

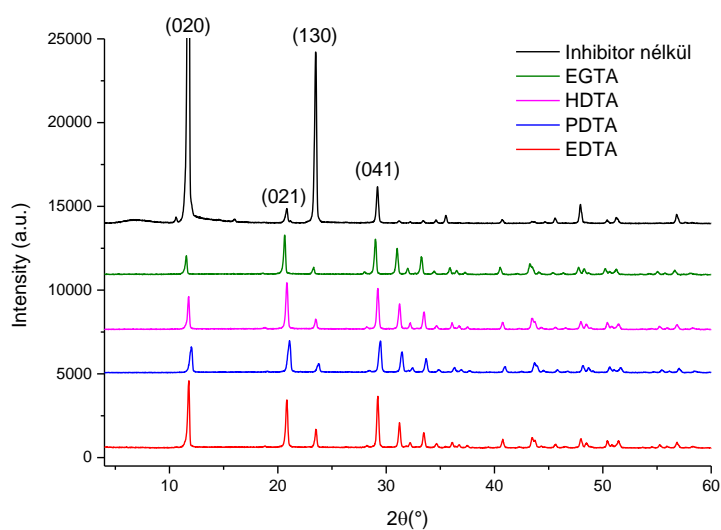
Az ábrán jól láthatjuk, hogy minden esetben jelentős inhibíciós hatást gyakorolt az adalékunk, azonban pH = 6 kémhatású oldatban rendkívüli módon meghosszabbította a kristályképződés indukciós periódusát, az csak körülbelül 1 óra elteltével indult meg. Erre magyarázattal szolgálhat, ha megvizsgáljuk az 1,3-PDTA protonálódási állandóit, melyeket az 1. táblázatban írtunk le.

1. táblázat Az 1,3-PDTA protonálódási állandói

	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄
1,3-PDTA	2,0(4)	2,67	7,91	10,27

Ez alapján azt mondhatjuk, hogy pH = 6 kémhatású oldatokban az 1,3-PDTA két amino-csoportja protonált, míg karboxil-csoportjai deprotonált állapotban vannak. Előbbi miatt nem képes stabil kelát-komplex képzésére, azonban utóbbiak miatt képes lehet erős kölcsönhatást kialakítani a gipsz-kristályok (és így a kristály-embriók) felületével, akadályozva ezzel a növekedést, és a kritikus gócméret elérését.

A reakciók után a keletkezett szilárd anyagot szűrtük, majd szárítottuk, végül megvizsgáltuk a szerkezetét XRD segítségével. A mérések eredményeit a 3. ábrán mutatjuk be.

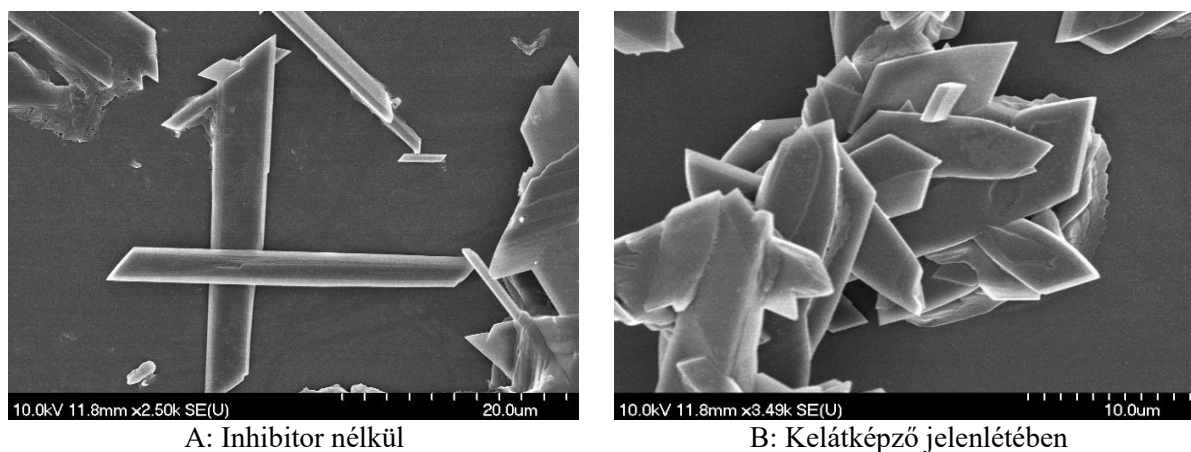


3. ábra A különböző adalékok jelenlétében pH = 4 kémhatású oldatokból leválasztott gipsz-minták diffraktogramjai (JCPDS#21-0816)

A szilárd minták diffraktogramjain csak a gipszre jellemző reflexiók jelentek meg, a főbb csúcsokhoz tartozó kristálysíkok Miller-indexeit meg is adtuk a JCPDS adatbázis megfelelő kártyája alapján. Bár minden esetben gipsz vált ki a reakciók során, a kapott reflexiók intenzitása és azok arányai jelentősen megváltoztak az inhibitor nélkül leválasztott gipsz esetében tapasztaltakhoz képest. A

legintenzívebb csúcsok – (020), (130), (041) – mérete nagyon lecsökken, intenzitásuk összemérhető lesz a (021) kristálysíkhöz tartozó reflexióval. Ez arra utal, hogy az adalékok a gipsz leggyorsabban növekvő felületein képesek megkötődni és ezáltal nagymértékben akadályozni azok növekedését. Ezen kívül megerősítést kaphatunk arról is, hogy az amino-csoportokat összekötő lánc hosszának növelésével nő az inhibíció hatásfoka; a reflexiók intenzitásának csökkenése egyre nagyobb mértékű a lánchossz növekedésével. Ezek az eredmények megerősítik a korábbi feltételezésünket, miszerint ezek a kelátképzők megfelelő körülmények között képesek a gipsz felületével kölcsönhatásba lépni, így akadályozva a kristályok növekedését.

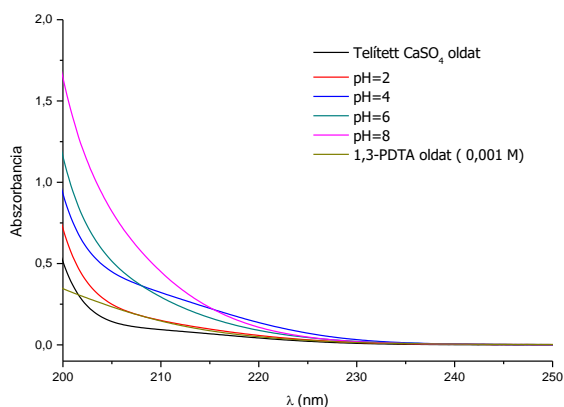
További megerősítést nyerhetünk, ha tanulmányozzuk a kiváló kristályok morfológiáját SEM képek segítségével, ezeket az eredményeket a 4. ábra mutatja be.



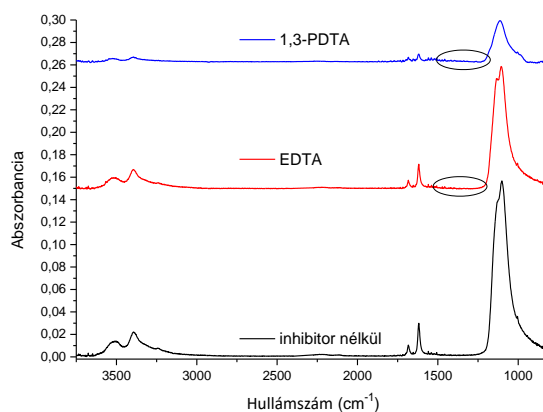
4. ábra A: Inhibitor nélküli rendszerben és B: inhibitor jelenlétében leválasztott gipsz kristályairól készített SEM felvételek

A felvételeken láthatjuk, hogy míg adalék nélkül leválasztva a gipsz tűszerű, hosszúkás kristályokat képez, addig kelátképzők jelenlétében rombusz alakú lapkák formájában kristályosodik, tovább erősítve a feltételezést, hogy a kelátképzők felületi mechanizmuson keresztül fejtik ki inhibíciós hatásukat.

Hogy kiderítsük, az adalékok a reakció végén az oldatban maradnak-e vagy kikristályosodnak a kiváló gipsszel, a felülészókat UV-spektroszkópiával, a szilárd anyagokat pedig IR-spektroszkópiával vizsgáltuk, mivel mindkét módszerrel kimutathatók az adalékokban található karboxil-csoportok. A mérések eredményei az 5. és 6. ábrákon láthatók.



5. ábra Felülúszók UV spektrumai



6. ábra Szilárd minták IR spektrumai

Mindkét mérési módszer eredményei azt mutatják, hogy az adalékok a reakció után is a folyadék fázisban találhatók. Telített CaSO_4 oldat és 1,3-PDTA oldat spektrumaival összehasonlítva a felülúszók megfelelően hígított spektrumait azt láthatjuk, hogy 210 nm körül növekedik az oldatok elnyelése a pH növekedésével. Ez valószínűleg a deprotonálódó – és így a kettős kötés delokalizációjának hatására jobban elnyelő – karboxil-csoportoknak tudható be. A szilárd anyagok IR spektrumai megerősítik ezt a feltételezést, a módszer elég érzékeny az adalékokban található karboxil-csoportokra, azonban a spektrumokon csak a gipszre jellemző csúcsok – 1100-1200 cm^{-1} -nél: $\nu_3(\text{SO}_4)$ rezgés jelei, 1620 és 1680 cm^{-1} -nél: a kristályvíz ν_2 rezgései, 3000-3600 cm^{-1} régió: a víz nyújtórezgésének jelei – jelennek meg, nem utal semmi arra, hogy az adalékok a szilárd fázisban is jelen lennének.

Összefoglalásként elmondhatjuk, hogy a tanulmányozott adalékok megfelelő körülmények között kiváló inhibitorai lehetnek a gipsz kristályosodásának, és az aminocsoportokat összekötő lánc hosszával ez a hatás növekszik. (Az 1,6-HDTA és az EGTA esetén további részletes vizsgálat szükséges.) Az adalékok a reakció során jelentősen megváltoztatják a kiváló kristályok morfológiáját, mely felületi inhibíciós mechanizmusra utal. A reakció lejátszódása után a kelátképzők továbbra is az oldatfázisban találhatók meg, nem utal semmi arra, hogy jelentős mennyiségben megtalálhatók lennének a szilárd fázisban.

Irodalomjegyzék:

- [1] M. A. Kellard, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011** (50) 5852-5861.
- [2] A.V. García, K. Thomsen, E.H. Stenby, *Geothermics* **2005** (34) 61-97
- [3] Szerkesztők: M. R. Malayeri, H. Muller-Steinhagen, A.P. Watkinson; Szerzők: A. Goujon, T. Pauporte, C. Mansour, S. Delaunay, J.-L. Bretelle, *Fouling of steam generator tubes in nuclear*

- power plants: laboratory tests to reproduce oxides deposition*, Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning, June 9-14, Budapest, Hungary, (2013)
- [4] J. S. Gill, *Desalination* **1999** (124) 43-50
- [5] T. J. Trivedi, J. Shukla, A. Kumar *Journal of Chemical & Engineering Data* **2014** (59) 832-838
- [6] O. J. Schierholtz, *Canadian Journal of Chemistry* **1958** (36) 1057–1063
- [7] E. R. McCartney, A. E. Alexander, *Journal of Colloid Science* **1958** (13) 383–396
- [8] S. K. Hamdona, O. A. Al Hadad; *Journal of Crystal Growth* **2007** (299) 146 – 151
- [9] S. K. Hamdona, O. A. Al Hadad; *Desalination* **2008** (228) 277–286
- [10] M. H. H. Mahmoud, M. M. Rashad, I. A. Ibrahim, E. A. Abdel-Aal, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004** (270) 99-105
- [11] E. Badens, E., S. Veessler, R. Boistelle, *Journal of Crystal Growth* **1999** (198) 704 – 709
- [12] M. Prisciandaro, A. Santucci, A. Lancia, D. Musmarra; *Canadian Journal of Chemical Engineering* **2005** (83) 586 – 592
- [13] S. Sarig, F. Kahana, R. Leshem, *Desalination* **1975** (17) 215–229
- [14] P. G. Klepetsanis, P. G. Koutsoukos, *Journal of Crystal. Growth* **1998** (193) 156–163
- [15] E. Akyol, M. Öner, E. Barouda, K. Demadis, *Crystal Growth & Design* **2009** (9) 5145-5154
- [16] Szerkesztő: J. W. Mullin Szerzők: J. R. Bourne, K. Hungerbuehler, M. Zabelka, *Industrial Crystallization*, Plenum Press, New York (1976) 283

„AZ INNOVÁCIÓS ÉS TECHNOLÓGIAI MINISZTERIUM ÚNKP-19-3-SZTE-336 KÓDSZÁMÚ ÚJ NEMZETI KIVÁLÓSÁG PROG-RAMJÁNAK SZAKMAI TÁMOGATÁSÁVAL KÉSZÜLT.”

